

M/38212-US  
DE 841,912

- Salts of hydroxyalkyl- or hydroxyarylsulfinic acids. Badische Anilin- & Soda- Fabrik (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. "In Auflösung") (Alfons Janson, inventor). Ger. 841,912, June 19, 1952 (Cl. 120, 2303). The known process of prepg. salts of hydroxyalkyl- or hydroxyarylsulfinic acids by reducing the corresponding sulfonic salts with Zn dust at elevated temp. is improved by using Zn-Hg as the reducing agent. The product, which contains ZnO and sometimes a small quantity of Hg besides the sulfinic salt, may be purified by dissolving it in an acid, removing the Hg by decanting or filtering, and adding aq. NaOH until a ppt. begins to sep. Treating the crude reaction mixt. with NaOH yields immediately a soln. of the pure Na sulfinates. SO<sub>2</sub> 640, preferably as roasting gas, is introduced with cooling into a suspension of ZnO 407 in 30% aq. CH<sub>2</sub>O soln. 1000 and water 500 and the clear soln. refluxed with 3.5% Zn-Hg 30,000 parts by wt. When a filtered sample shows a d. below 1.005 (measured at room temp.), the reaction is finished and the suspension is sepd. from the excess amalgam, alkalized with 50% NaOH at 60-80°, the ZnO filtered off, washed, and dried after removal of the Hg by decantation; ZnO output 1200 parts. The soln. contains Na *hydroxymethanesulfinic* 1390 parts (90.3%, calcd. on CH<sub>2</sub>O). Vacuum evapn. of the soln. gives the solid, white, Hg-free salt. Replacing CH<sub>2</sub>O by AcMe gives a sulfinate; output 76%. Na *α-hydroxy-α-toluenesulfinic* is similarly prepd. from BzH and SO<sub>2</sub>, ZnO, and Zn-Hg. G. Stargard

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBI. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
19. JUNI 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 841 912

KLASSE 120 GRUPPE 2303

B 7305 IVd / 12 0

Dr. Alfons Janson, Ludwigshafen/Rhein-Oppau  
ist als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft »In Auflösung«),  
Ludwigshafen/Rhein

## Verfahren zur Herstellung von oxyalkyl- oder oxyarylsulfinsäuren Salzen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 19. Mai 1944 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 4. Oktober 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. April 1952

Es ist bekannt, oxyalkylsulfonsäure und oxyaryl-  
sulfonsäure Salze, besonders die Zinksalze, mit Zink-  
staub bei erhöhter Temperatur zu den entsprechenden  
oxyalkyl- bzw. oxyarylsulfinsäuren Salzen zu redu-  
zieren. Die Reduktion erfordert verhältnismäßig lange  
Zeit, es sei denn, daß man den Zinkstaub in großem  
Überschuß anwendet, was aber einen unnötigen Auf-  
wand bedeutet. Das entstehende schwerlösliche Zink-  
salz enthält immer störende Verunreinigungen, die bei  
der Weiterverarbeitung auf reines Zinksalz sehr un-

erwünscht sind. Auch ein Gehalt an überschüssigem  
Zinkstaub ist nachteilig. Setzt man das schwerlösliche  
Zinksalz mit Natronlauge zum Natriumsalz um, dann  
erhält man ein Zinkoxyd, das sämtliche Verunreini-  
gungen, z. B. Blei, Eisen, Kadmium und Arsen, ins-  
besondere deren Oxyde und Sulfide enthält; diese  
geben bei der Umwandlung des Zinkoxyds in Salze  
mit Säuren zur Bildung von Schwefelwasserstoff und  
Arsenwasserstoff Anlaß. Schließlich schwankt die Aus-  
beute und die Geschwindigkeit der Umsetzung deshalb,

weil der Gehalt und die Wirksamkeit der verschiedenen Zinkstaubsorten sehr stark wechselt.

Es wurde nun gefunden, daß die verschiedenen erwähnten Nachteile nicht auftreten, wenn man als Reduktionsmittel Zinkamalgam verwendet. Dieses läßt sich sehr leicht frei von fremden Metallen gewinnen, so daß man bei der Reduktion ein reines Gemisch der gewünschten sulfinsäuren Salze mit Zinkoxyd erhält, das höchstens geringe Mengen Quecksilber enthält. Um die Zinksalze völlig rein zu gewinnen, löst man das Gemisch in Säure, gießt oder filtriert die Lösung vom Quecksilber ab und setzt in bekannter Weise gerade so viel Natronlauge zu, daß die Zinksalze wieder ausgefällt werden. Um aus dem Umsetzungsgemisch die Natriumsalze herzustellen, behandelt man es ohne Säurezusatz unmittelbar mit Natronlauge. Man erhält so eine Lösung der reinen Natriumsalze der gewünschten Oxyalkyl- oder Oxyarylsulfinsäuren. Das entstandene Zinkoxyd enthält gleichfalls höchstens geringe Mengen Quecksilber; es ist von lockerer Beschaffenheit und schwach gelblich gefärbt.

Das Amalgam kann man in beliebigem Überschuß zusetzen, da man es leicht wieder abtrennen kann. Auf diese Weise kann man die Reduktion, besonders wenn man das Amalgam fein verteilt anwendet, in wesentlich geringerer Zeit ausführen als mit Zinkstaub.

Besonders vorteilhaft ist es, die Umsetzung fortlaufend zu gestalten, beispielsweise indem man das feinverteilte Amalgam mit der zu reduzierenden Lösung zusammenbringt, das sich unten sammelnde zinkärmere Amalgam abführt, wieder mit Zink anreichert und im Kreislauf in das Reduktionsgefäß zurückführt; das in der Lösung aufgeschlammte oxyalkyl- oder oxyarylsulfinsäure Zink wird abgeschieden und die Lösung nach Zugabe neuen Ausgangsstoffs in das Gefäß zurückgeführt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

In eine Aufschlammung von 407 Teilen Zinkoxyd in 1000 Teilen 30%iger wäßriger Formaldehydlösung und 500 Teilen Wasser leitet man 640 Teile Schwefeldioxyd, z. B. als Röstgas, unter Kühlung ein. Die er-

haltene klare Lösung wird unter lebhaftem Rühren mit 30 000 Teilen 3,5%igem Zinkamalgam bei Siedetemperatur unter Rückfluß behandelt. Die Umsetzung verläuft unter Ausscheidung einer weißen kristallinen Masse rasch; ihr Ende ist daran zu erkennen, daß das spezifische Gewicht einer abfiltrierten Probe der Lösung bei Zimmertemperatur unter 1,005 liegt. Die erhaltene Aufschlammung wird dann vom überschüssigen Amalgam abgetrennt und bei 60 bis 80° mit so viel 50%iger Natronlauge verrührt, bis sie schwach alkalisch bleibt. Dann wird das Zinkoxyd abfiltriert, ausgewaschen und durch Abschlämmen vom Quecksilber befreit. Die Menge des Zinkoxyds nach dem Trocknen beträgt 1200 Teile. Die Lösung enthält 1390 Teile oxymethansulfinsäures Natrium entsprechend einer Ausbeute von 90,3%, berechnet auf Formaldehyd. Durch Eindampfen unter vermindertem Druck erhält man das Salz als weiße, quecksilberfreie Masse.

#### Beispiel 2

In eine Aufschlammung von 407 Teilen Zinkoxyd in 580 Teilen Aceton und 2000 Teilen Wasser leitet man 640 Teile Schwefeldioxyd ein und behandelt sie auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise bei 50 bis 70° mit 30 000 Teilen Zinkamalgam. Die Ausbeute an sulfinsäurem Salz beträgt, berechnet auf Aceton, 76%.

#### Beispiel 3

Man leitet 640 Teile Schwefeldioxyd unter Rühren in eine Aufschlammung von 407 Teilen Zinkoxyd in 1060 Teilen Benzaldehyd und 300 Teilen Wasser ein und behandelt die Flüssigkeit bei 50 bis 70° auf die oben beschriebene Weise mit 30 000 Teilen Zinkamalgam. Die Aufarbeitung wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise ausgeführt. Man erhält so leicht das Natriumsalz der Phenylloxymethansulfinsäure.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von oxyalkyl- oder oxyarylsulfinsäuren Salzen durch Reduktion der entsprechenden sulfonsäuren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel Zinkamalgam verwendet.